Über die Einwirkung

von

Halogenen auf das Thiopyrin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Otto Friedrich Victor Bury

aus **Hanau** am Main

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

Rostock

Rats- und Universitäts-Buchdruckerei Adlers Erben, G. m. b. H.

1911

Referent: Herr Professor Dr. August Michaelis

Tag der Promotion: 9. August 1911

Prädikat: sehr gut

Meiner lieben Braut

Fräulein Manny Buls

in treuer Verehrung

gewidmet

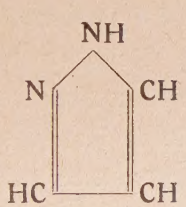
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553620_0011

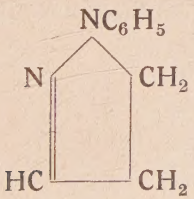
Theoretischer Teil.

Ein wichtiges Gebiet der Diazole bildet die Pyrazolgruppe, die sich in die Pyrazol-, Pyrazolin- und Pyrazolonderivate gliedert.

Das Pyrazol,

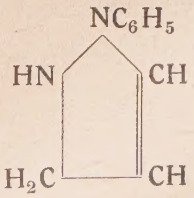


ein Kondensationsprodukt aus Epichlorhydrin und Hydrazin[1]), geht durch Addition von zwei Atomen Wasserstoff in das Pyrazolin über, das in zwei isomeren Formen möglich ist, wenn der Wasserstoff der NH-Gruppe ersetzt ist, wie z. B.



5-Pyrazolin

und

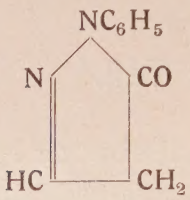


3-Pyrazolin

Das Pyrazolin läßt sich wieder durch Substitution von einem Atom Sauerstoff an Stelle von zwei Wasser-

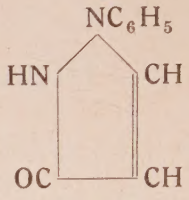
[1]) Ber. XXIII, 1103.

stoffatomen in das Pyrazolon, das ebenfalls bei Substitution des Wasserstoffs der NH-Gruppe in zwei Isomeren



5-Pyrazolon

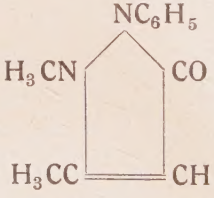
und



3-Pyrazolon

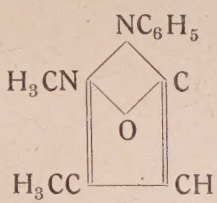
existiert, überführen.

Sowohl von dem 3-Pyrazolon, wie von dem 5-Pyrazolon ist nun eine Reihe mannigfachster Derivate abgeleitet und auch dargestellt worden. Unter den 5-Pyrazolonen, die durch Kondensation von Hydrazin, bezw. Substitutionsprodukten des Hydrazins, und β-Ketonsäureestern unter Austritt von Wasser und Alkohol entstehen, darf man wohl als wichtigstes das Phenyldimethylpyrazolon, auch Antipyrin genannt, bezeichnen. Knorr stellte das Antipyrin zuerst im Jahre 1886 durch Methylierung des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons[1]) und durch Kondensation von Acetessigester mit symmetrischem Methylphenylhydrazin[2]) dar und schrieb demselben die Konstitution



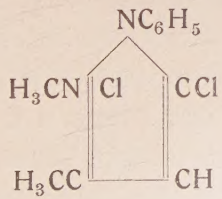
[1]) Ber. XVII, 549.
[2]) Annal. 238, 203.

zu. Es wurde jedoch später nach den Forschungen von A. Michaelis und H. Römer[1]) und A. Michaelis und R. Pasternack[2]) im Laufe von Untersuchungen über die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf 5-Pyrazolone dem Antipyrin die Konstitution,



die sogenannte Phenolbetainformel, als wahrscheinlicher zuerkannt. Diese Annahme fand noch durch die von A. Michaelis gefundene Umlagerung des Thiopyrins in das Pseudothiopyrin[3]) ihre Unterstützung.

Durch das von A. Michaelis und R. Pasternack[2]) durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Antipyrin dargestellte Antipyrinchlorid, oder auch Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols genannt,

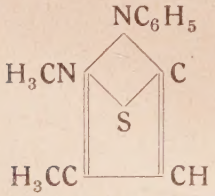


wurde der Ausgangspunkt für eine neue Reihe von

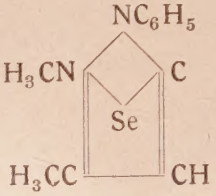
[1]) Ber. XXXI, 2902.
[2]) Ber. XXXII, 2398.
[3]) Annal. 320. 45.

Verbindungen geschaffen, die A. Michaelis[1]) in seinen Abhandlungen hierüber als „Pyrine" bezeichnet.

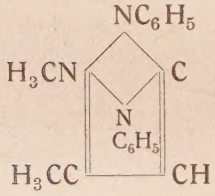
So gelang es A. Michaelis und seinen Schülern an Stelle der beiden Chloratome des Antipyrinchlorids ein anderes Element, bezw. eine Atomgruppe einzuführen. Er erhielt z. B. auf diese Weise



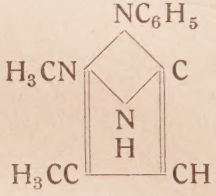
Thiopyrin



Selenopyrin



Anilopyrin



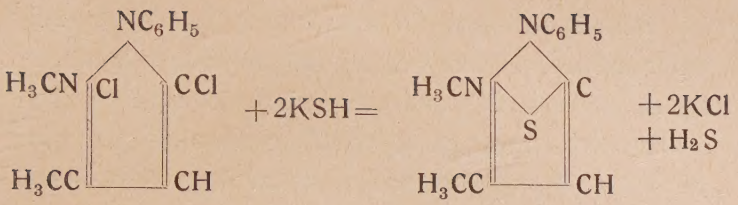
Iminopyrin

Auch wurden Verbindungen dargestellt, bei denen in 1-, 2-, 3-, 4-, 2,5-Stellung die verschiedensten Atome oder Radikale angelagert oder substituiert waren.

Durch die Arbeiten von A. Michaelis und Bindewald[2]) sind wir mit dem Thiopyrin und dessen bemerkenswertesten Derivaten bekannt geworden. Sie erhielten das Thiopyrin durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Antipyrinchlorid, so daß der chemische Prozeß hierbei folgender war:

---

[1]) Annal. 330, 117.
[2]) Annal. 320.



Wenn auch hier die Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf die Bildung des Thiopyrins keinen nachteiligen Einfluß ausüben kann, so ist doch eine andere Methode, die Graff[1]) zuerst bei der Darstellung von 1-m-Nitrophenyl-5-thiopyrin anwandte, als vorteilhafter zu empfehlen.

Durch Einwirkung von Natriumsulfid auf das Antipyrinchlorid erhält man ohne Schwefelwasserstoffbildung das Thiopyrin nach folgender Gleichung:

$$C_{11}H_{12}N_2Cl_2 + Na_2S = C_{11}H_{12}N_2S + 2NaCl^2).$$

Es läßt sich sogar nur diese Methode anwenden, wenn die betreffende Verbindung, in die das Schwefelatom eingeführt werden soll, eine leicht reduzierbare Gruppe enthält, da diese bei der Bildung von Schwefelwasserstoff verändert werden könnte, wie z. B. unter Umständen eine NO_2-Gruppe zu einer NH_2-Gruppe reduziert würde.

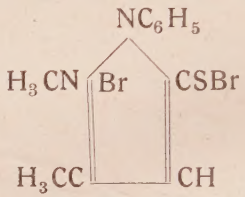
Unter den mannigfachsten Derivaten des Thiopyrins gaben mir die von Bindewald dargestellten Halogenderivate den Anlaß zu nachfolgender Arbeit.

---

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1908, Seite 59.

[2]) Die Ausarbeitung dieser Methode ist zu Anfang des experimentellen Teiles dieser Arbeit ausführlich beschrieben.

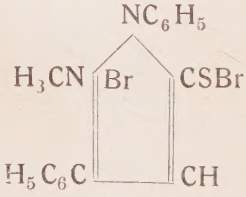
Bindewald hat die Einwirkung von Brom und Chlor auf das 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-thiopyrin untersucht, und Willert[1]) das Bromderivat des 1,3-Diphenyl-5-thiopyrins dargestellt. Die analytischen Bestimmungen Bindewalds ergaben für den Prozentgehalt an Brom Zahlen, nach denen ein Dibromid vorlag, dem die Konstitution



zukommen konnte.

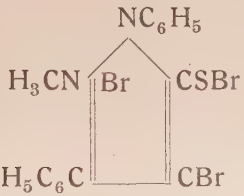
Die damals von Bindewald gefundenen Werte für den Prozentgehalt an Brom überschritten aber die erlaubte Fehlergrenze bezüglich des berechneten Wertes. Bindewald führte diesen Fehler auf etwa der Verbindung anhaftendes Brom zurück, da bei der Darstellung des Körpers Brom im Überschuß angewandt wurde.

Willert wollte seinerzeit durch Einwirkung von Brom auf das 1,3-Diphenyl-5-thiopyrin, entsprechend den Angaben von Bindewald, ein Dibromid von der Konstitution

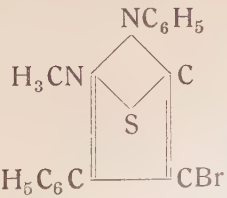


[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1907, 67.

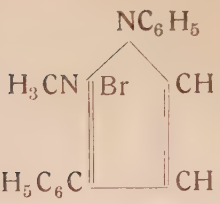
erhalten. Im Laufe weiterer Untersuchungen der erhaltenen Bromverbindung fand Willert bei der Analyse für das Brom einen Prozentgehalt, durch den er auf drei Atome Brom schließen mußte. Doch die Bildung einer Tribromverbindung wurde damals als sehr unwahrscheinlich angesehen, da man dieselbe nur für möglich erachtete, wenn ein Bromatom substituiert gewesen wäre, also etwa eine Verbindung von der Konstitution



bestanden hätte. Dieser Annahme aber widersprachen die bei der Zersetzung der betreffenden Verbindung durch Wasser erhaltenen Produkte. Während nämlich bei einer solchen Zersetzung bei einem Bromsubstitutionsprodukt ein Bromthiopyrin

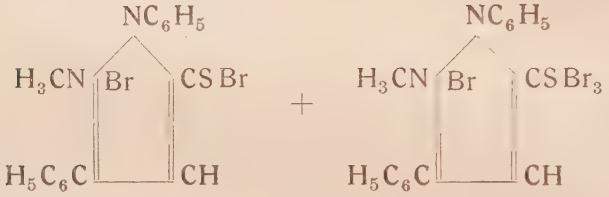


hätte entstehen müssen, erhielt Willert als Zersetzungsprodukte reines 1,3-Diphenyl-5-thiopyrin, das Brommethylat des 1,3-Diphenyl-5-pyrazols



und ferner als Nebenprodukte Bromwasserstoff und Schwefelsäure.

Willert nahm infolgedessen damals die Bildung eines Gemisches einer Di- und einer Tetrabromverbindung

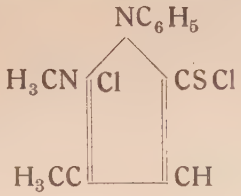


an, welche Annahme den für drei Bromatome gefundenen Wert erklären konnte, da diese Verbindungen im Mittel, falls sie beide zu gleichen Teilen entstanden wären, den Prozentgehalt für ein Tribromid ergeben hätten.

Angeregt durch die wesentlichen Unterschiede der Ergebnisse der Untersuchungen Bindewalds und Willerts, untersuchte ich die Einwirkung von Brom auf das Thiopyrin den Angaben Bindewalds entsprechend, indem ich auf ein Molekül Thiopyrin zwei Atome Brom bei Überschuß des letzteren in trockener Chloroformlösung einwirken ließ. Die Ergebnisse meiner vorläufigen Untersuchungen waren, daß sowohl die Brombestimmungen, wie auch die für meine Verbindungen gefundenen Schmelzpunkte von den entsprechenden Werten der von

Bindewald dargestellten Bromverbindung abwichen. Ferner mußte ich im Laufe meiner Untersuchungen über die erhaltene Bromverbindung zu der Erkenntnis kommen, daß ich es mit einer Verbindung zu tun hatte, die an der Luft, bedingt durch den Feuchtigkeitsgehalt derselben, sehr leicht eine Veränderung erfährt, was sich durch das Auftreten des Geruches nach Bromwasserstoff bemerkbar macht.

In Anbetracht nun, daß die von Bindewald dargestellte angebliche Dichlorverbindung[1])



sich noch weniger beständig als die entsprechende Dibromverbindung erwies, lag die Vermutung nahe, daß eine diesem Körper entsprechende Jodverbindung stabiler sein müßte. Ich untersuchte deshalb die Einwirkung von Jod auf Thiopyrin, beide in reinem, trocknem Chloroform gelöst. Es resultierte ein dunkelrot gefärbtes Öl, das sich als gerade nicht besonders geeignet für entscheidende Untersuchungen erwies. In der Erwartung, daß ein anderes Lösungsmittel vielleicht günstigere Ergebnisse liefern würde, wandte ich als solches absoluten Alkohol an. Und tatsächlich fand meine Annahme ihre Verwirklichung.

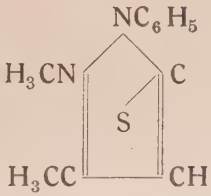
Um eventuell eine Dijodverbindung zu erhalten, stellte ich mir möglichst konzentrierte warme alkoholische

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1902, 43.

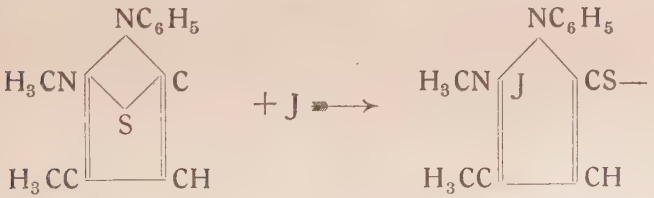
Lösungen der berechneten Mengen Thiopyrin und Jod dar. Auf Zusatz der Jodlösung färbte sich die schwach gelbe Thiopyrinlösung gelber, dann orangegelb und schließlich nahm sie eine leuchtend rote Farbe an. Gleichzeitig begann ein gelber krystallinischer Körper auszufallen. Bei weiterem Zusatz von Jod wurde die Abscheidung stärker und schließlich schied sich noch ein rotbrauner Körper ebenfalls in krystallinischem Zustande ab. Es gelang leicht, beide Körper zu trennen, da die gelbe Verbindung in Wasser beim Erwärmen sehr leicht löslich war, während die rotbraune Verbindung sich vollkommen indifferent gegen Wasser verhielt.

Die Analyse beider Verbindungen ergab, daß die gelbe ein Monojod-, die rotbraune ein Trijodderivat des Thiopyrins darstellte. Zur Bildung der Monojodverbindung mußte also ein Molekül Thiopyrin mit einem Atom Jod in Reaktion getreten sein, während bei der Bildung des Trijodids drei Atome Jod angelagert worden sein mußten. Was die Monojodverbindung anbetrifft, so hätte eine Analyse schwerlich entscheiden können, ob es sich hierbei um ein Jodsubstitutionsprodukt oder um eine bloße Anlagerung des Jodatoms an das Thiopyrinmolekül handelte, da ja die Ausscheidung eines Wasserstoffatomes aus der Verbindung wegen seines geringen Atomgewichtes in Bezug auf das immerhin hohe Molekulargewicht der entstandenen Verbindung keine merkliche Differenz bei der Analyse ergeben hätte. Es war jedoch eine Substitution des Jods in 1-, 3- oder 4-Stellung schon

deswegen ausgeschlossen, da sämtliches Jod durch Silbernitrat gefällt werden konnte, was bei einem derartigen Substitutionsprodukt nach früheren Erfahrungen nicht möglich ist, und auch ein derartiges Halogensubstitutionsprodukt nur auf umständlicherem Wege dargestellt werden konnte. Ich konnte also nur annehmen, daß sich die Bindung des Schwefels in 2-Stellung gelöst hatte,

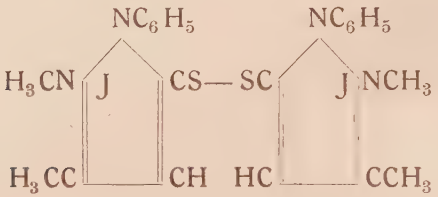


also je eine Valenz des Stickstoffs in 2-Stellung und des Schwefels in 5-Stellung frei geworden, das Jod demnach entweder in 2-Stellung an den Stickstoff getreten war und eine Affinität des Schwefels frei wurde,

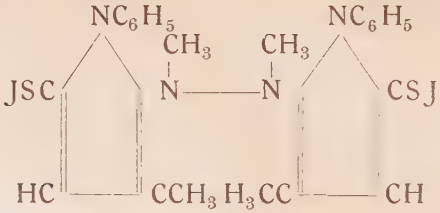


oder daß das Jod an den Schwefel in 5-Stellung getreten war und so eine Affinität des Stickstoffs ungesättigt blieb.

Es ist selbstverständlich, daß beide Körper wegen der freien Affinität einmal des Schwefels, das andere Mal des Stickstoffs wegen nicht für sich existieren können. Ich nahm deshalb an, daß eine Verkettung zweier ungesättigter Moleküle stattgefunden hat, in dem einen Falle also eine Verbindung entstanden sein mußte von der Konstitution



in dem anderen Falle eine Verbindung von der Konstitution

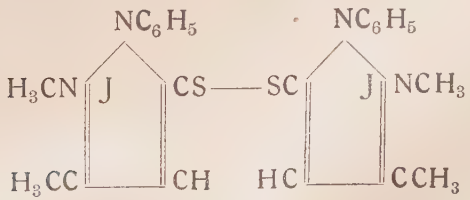


Jedoch war sowohl aus theoretischen Gründen, wie auch nach später angeführten Untersuchungen die Bildung einer Verbindung letzterer Struktur vollkommen ausgeschlossen.

Die Bildung eines Doppelmoleküls mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln zu beweisen gelang nicht. Sowohl eine Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung in Chloroformlösung nach der Methode von

Landsberger, wie auch eine solche durch Gefrierpunktserniedrigung in Eisessiglösung führte zu keinen entscheidenden Ergebnissen. Denn infolge des hohen Molekulargewichtes des Körpers bei der Bildung eines Doppelmoleküls und bei der geringen Löslichkeit der Verbindung waren die erhaltenen Temperaturdifferenzen sehr klein, wie z. B. 0,04°. Auch die später dargestellte entsprechende Bromverbindung, die ein geringeres Molekulargewicht besaß, lieferte keine brauchbaren Resultate. Da ich im Laufe mehrerer Versuche zwecks einer Molekulargewichtsbestimmung nach oben angegebenen Methoden die Erfahrung machen konnte, daß eine Temperaturdifferenz von 0,03° beinahe das doppelte gesuchte Molekulargewicht, eine Temperaturdifferenz von 0,04° aber einen viel zu kleinen Wert ergeben hätte, so durfte ich ein eventuell meiner Ansicht günstiges Resultat nur auf einen glücklichen Zufall zurückführen.

Es war also mittels Molekulargewichts-Bestimmung die oben aufgestellte Konstitutionsformel nicht zu beweisen. Jedoch gelang es mir, durch andere Untersuchungen, die ich im folgenden anführen will, auf verschiedene Weise die angenommene Konstitution



als zweifellos festzustellen.

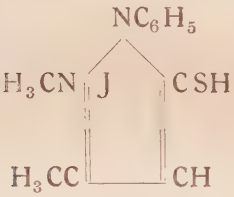
I. Konstitutionsbeweis.

Es ist ein charakteristisches Verhalten von Merkaptanen bei Einwirkung von Jod unter Abspaltung von Jodwasserstoff ein Alkyldisulfid zu bilden. Der chemische Prozeß ist dabei z. B. folgender:

$$\begin{array}{l} C_6H_5SH \quad J \\ + \\ C_6H_5SH \quad J \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5S \quad HJ \\ | \quad + \\ C_6H_5S \quad HJ \end{array}$$

Ein in seiner Struktur diesen Merkaptanen ähnlicher Körper ist das jodwasserstoffsaure Thiopyrin

$C_{11}H_{12}N_2JSH$:



Ich ließ nun auf diese Verbindung in alkoholischer Lösung eine berechnete Menge alkoholischer Jodlösung einwirken in der Erwartung, dieselbe Reaktion, wie sie bei Merkaptanen möglich ist, auch hier bewerkstelligen zu können, so daß der chemische Prozeß hierbei folgender sein mußte:

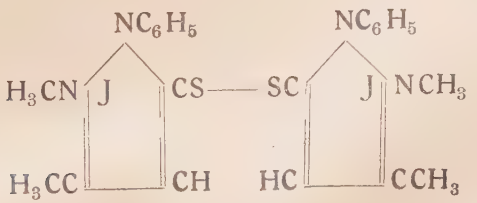
$$\begin{array}{l} C_{11}H_{12}N_2JSH \quad J \\ + \\ C_{11}H_{12}N_2JSH \quad J \end{array} = \begin{array}{l} C_{11}H_{12}N_2JS \quad HJ \\ | \quad + \\ C_{11}H_{12}N_2JS \quad HJ \end{array}$$

Tatsächlich zeigte das auf diese Weise erhaltene Reaktionsprodukt vollkommene Übereinstimmung mit der nach oben angeführter Methode erhaltenen Monojodverbindung. Ein Beweis für die Identität beider Ver-

bindungen war, daß sie genau denselben Schmelzpunkt 165,5° hatten, und daß auch eine Schmelzpunktsbestimmung einer Mischung beider Körper nicht die geringste Abweichung von dieser Temperatur ergab. Ferner wies eine Jodbestimmung in beiden Fällen einen übereinstimmenden Prozentgehalt an Jod auf, nämlich bei dem einen Körper 38,28 %, bei dem andern 38,30 % gegen den berechneten Wert von 38,35 %.

Weiter wurde durch das Digerieren beider Jodverbindungen in wässeriger Lösung mit frisch dargestelltem Silberoxyd eine stark alkalisch reagierende Base in Freiheit gesetzt. Durch diesen Versuch ist gleichzeitig die Richtigkeit oben angeführter Reaktionsgleichung erwiesen. Denn wäre kein Disulfid gebildet worden, sondern hätte ein jodwasserstoffsaures Salz vorgelegen, so hätte bei dem Behandeln mit feuchtem Silberoxyd unverändertes Ausgangsmaterial, in diesem Falle Thiopyrin, zurückgebildet werden müssen.

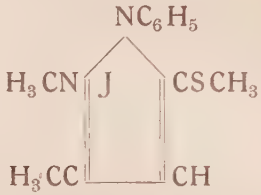
Es kann nun keine Frage mehr sein, daß beide Verbindungen vollkommen identisch sind, und daß ihnen auf Grund der Richtigkeit oben aufgestellter Reaktionsgleichung die gemeinsame Konstitutionsformel



zuzusprechen ist.

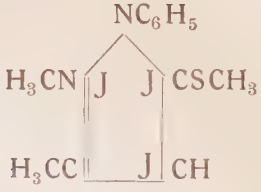
II. Konstitutionsbeweis.

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Konstitution ergab sich aus dem Verhalten der Jodverbindung gegen Methyljodid. Ich ließ auf einen Teil des Jodids zwei Teile Jodmethyl einwirken und erhielt als Reaktionsprodukte das Jodmethylat des Thiopyrins

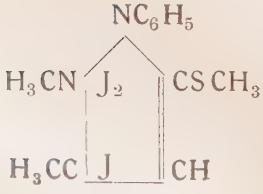


und einen Körper, der sich als das Dijodid des Jodmethylates des Thiopyrins erwies. Diesem Körper konnten nur folgende drei Konstitutionsformeln zukommen:

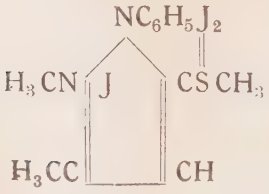
I.



II.

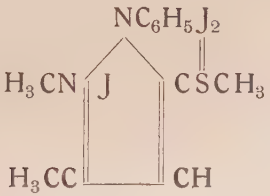


III.



da ein Hinzutritt der Jodatome an das Stickstoffatom in 1-Stellung dem ganzen Verhalten der Pyrazolone und Pyrazole nach ausgeschlossen ist.

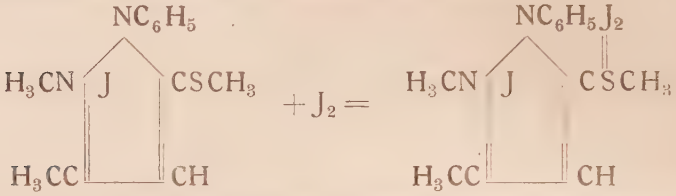
Die unter I und II angegebenen Konstitutionsformeln sind jedoch als unwahrscheinlich zu bezeichnen, da aus dem Trijodid dann leicht Jodsubstitutionsverbindungen hätten entstehen müssen, die nie beobachtet wurden. Es bleibt also nur die Formel III



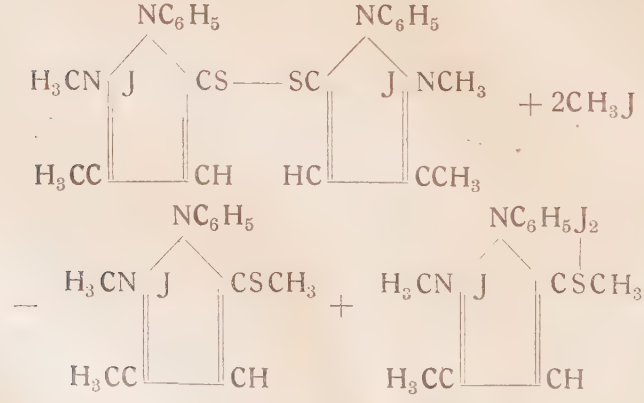
übrig, nach welcher die beiden Jodatome an das Schwefelatom gebunden sind.

Allerdings würde auch noch die Möglichkeit bestehen, daß die Verbindung ein einfaches Perjodid darstellt, wie sie die Jodmethylate vielfach bilden. So verbindet sich das Tetramethylammoniumjodid $(CH_3)_4NJ$ mit 2 und 4 Atomen Jod zu den Perjodiden $(CH_3)_4NJ_3$ und $(CH_3)_4NJ_5$, und ähnliche Additionen bildet auch das Jodmethylat des Pyridins. Bei diesen Körpern ist offenbar ein Atom Jod mehrwertig und hat mehrere einwertige Jodatome gebunden. Auch bei dem vorliegenden Trijodid würde eine solche Konstitution nicht unwahrscheinlich sein, wenn nicht auch die entsprechende Tribrom- und Trichlorverbindung ebenso leicht gebildet würden, bei denen diese Konstitution nicht so wahrscheinlich ist.

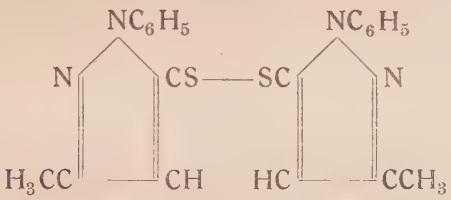
Daß ein Anlagerungsprodukt von Jod an das Jodmethylat tatsächlich entstanden war bewies ich dadurch, daß ich auf einen Gewichtsteil des Jodmethylates des Thiopyrins in methylalkoholischer Lösung zwei Teile Jod einwirken ließ. Der chemische Vorgang verlief hierbei so, daß ein Molekül des Jodmethylates des Thiopyrins einfach zwei Atome Jod addierte.



Der hierbei entstandene Körper erwies sich sowohl durch Bestimmung des Schmelzpunktes, als auch durch die Analyse vollkommen identisch mit dem oben erwähnten. Auch eine Mischprobe ergab keine Schmelzpunktsdifferenz. Die Reaktion, die bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die Jodverbindung vor sich gegangen war, läßt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



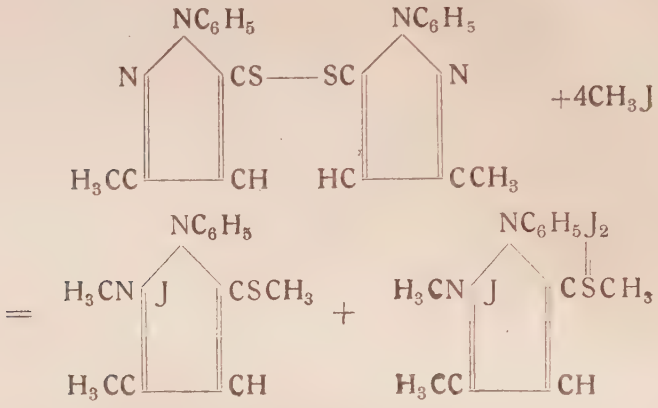
Es ist klar, daß, wenn kein Doppelmolekül entstanden wäre, also keine Verkettung zweier Thiopyrinderivate stattgefunden, sondern ein Substitutionsprodukt oder ein jodwasserstoffsaures Salz sich gebildet hätte, nie zwei verschiedene, sondern einzig und allein ein einheitlicher Körper hätte entstehen müssen. Unterstützt fand ich diese Annahme durch einen weiteren Versuch. A. Michaelis[1]) war es gelungen, durch Einwirkung von Jod in Jodkaliumlösung auf eine Lösung von 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon in Natronlauge einen Körper von der Konstitution



darzustellen, den er als das Disulfid des 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolons bezeichnete. In der Erwartung durch mehrstündige Einwirkung von Jodmethyl auf diesen Körper im Wasserbade auf 90° die oben beschriebene gelbe Jodverbindung zu erhalten, mußte ich die Beobachtung machen, daß dies nicht der Fall war, sondern daß eine Sprengung des Disulfids in der Verkettung der beiden Schwefelatome eingetreten war und sich hierbei genau dieselben Spaltungsprodukte gebildet hatten, wie bei der Einwirkung von Jodmethyl auf

[1]) Annal. 361, 272.

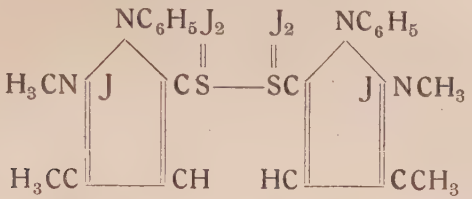
die Monojodverbindung, daß also der chemische Vorgang auf folgende Weise verlief



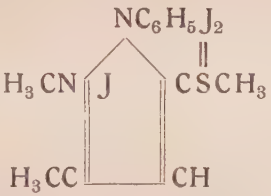
wobei intermediär das Dijodmethylat des Disulfid durch Aufnahme von CH_3J in 2-Stellung entstanden sein mußte. Dieser Vorgang galt mir als unumstößliche Beweisführung für meine Hypothese betreffs der Konstitution der Monojodverbindung, die ich als das Dijodmethylat des Disulfids des 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolons oder als das Bis-1-Phenyl-2-jodmethyl-3-methyl-5-thiopyrazolon bezeichnen will.

Der dunkle krystallinische Körper, den ich oben schon beschrieb und der auf Zusatz von mehr Jodlösung zugleich mit dem gelben Körper ausfiel und aus viel heißem Alkohol umkrystallisiert werden konnte, wies durch die Analyse auf ein Trijodderivat hin, indem ich 64,95 % Jod gegen den theoretischen Wert von 65,02 % fand. Diese Verbindung erklärte ich mir so, daß die gelbe Bisverbindung noch vier Atome

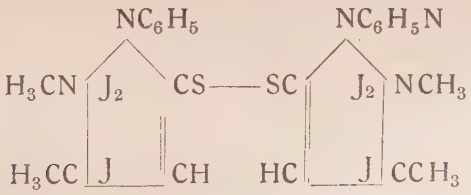
Jod aufgenommen hatte, indem an jedes Schwefelatom in 5-Stellung, infolge einer Erhöhung von zwei Valenzen auf vier, zwei Atome Jod getreten waren, sodaß der Verbindung die Konstitution



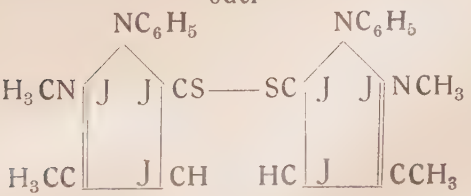
zukommen dürfte, da auch hier aus denselben Gründen, die betreffs des Dijodids des Jodmethylates des Thiopyrins für die Konstitution



sprachen, die Bildung von Verbindungen von der Konstitution



oder



sehr unwahrscheinlich ist.

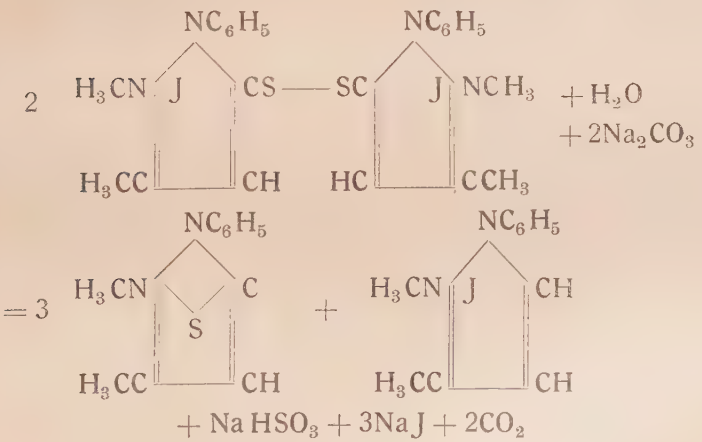
Aus diesem Grunde will ich das entstandene Trijodderivat als das Bis-1-Phenyl-2-jodmethyl-3-methyl-5-dijodthiopyrazolon oder als das Dijodmethylat des Disulfids des 1-Phenyl-3-methyl-5-dijodthiopyrazolons bezeichnen.

Während nun das Monojodid gegen Wasser vollkommen beständig war, denn es konnte ja sogar hieraus in schönen, derben, gelben Krystallen erhalten werden, so wurde es durch Natriumkarbonat zerstört. Um die Zersetzungsprodukte genauer festzustellen, löste ich die Verbindung in Wasser und setzte die einem Molekül der Verbindung entsprechende Menge wasserfreien Natriumkarbonats zu. Hierbei fand ein starkes Aufbrausen infolge Freiwerdens von Kohlendioxyd statt, wobei gleichzeitig die anfangs gelbe Lösung farblos wurde. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur vollkommenen Trockne eingedampft, der Rückstand mehrmals mit Chloroform ausgezogen und dann mit Alkohol behandelt, wobei Jodnatrium in Lösung ging, während das hinterbleibende weiße Salz noch schweflige Säure und Schwefelsäure enthielt. Die Chloroformlösung, die Thiopyrin und das Jodmethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazols enthalten konnte, wurde eingeengt, wobei reines Thiopyrin auskrystallisierte. Nach dem Verdunsten des Chloroforms wurde aus der wässerigen Lösung des Rückstandes das übrige Thiopyrin durch Quecksilberchlorid als sein Quecksilberdoppelsalz gefällt. Das Filtrat wurde vom überschüssigen Quecksilberchlorid durch Fällen mit Schwefelwasserstoff be-

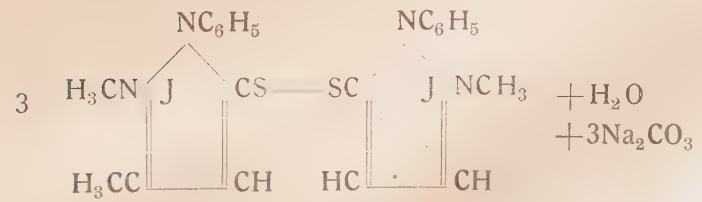
freit und auf dem Wasserbade eingedampft. Das hierbei zurückbleibende dunkelgelbe Öl wurde im Vakuum destilliert, wobei sich Jodmethyl abspaltete und ein Körper überging, der voraussichtlich 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazol war. Das Destillat wurde noch einmal unter Atmosphärendruck der Destillation unterworfen, wobei ein farbloses Öl bei dem Siedepunkt des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazols überdestillierte. Beim Abkühlen durch eine Kältemischung krystallisierte es und hatte den richtigen Schmelzpunkt 32°.

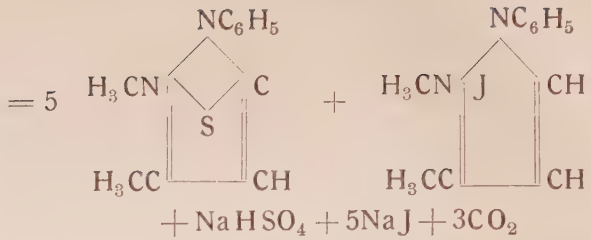
Die Zersetzung dürfte in folgenden zwei nebeneinander verlaufenden Reaktionen vor sich gegangen sein:

I.



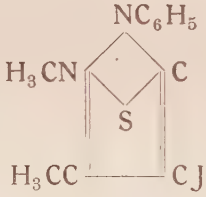
II.





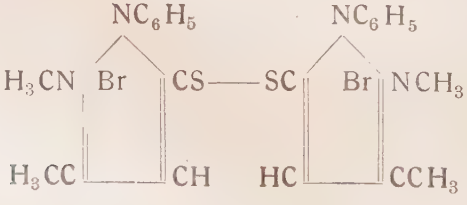
Das bei diesen beiden Zersetzungsvorgängen entstandene Jodmethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazols war bei der Vakuumdestillation in seine Komponenten zerfallen.

Dadurch, daß bei diesem Zersetzungsvorgang kein Jodsubstitutionsderivat des Thiopyrins etwa von der Konstitution



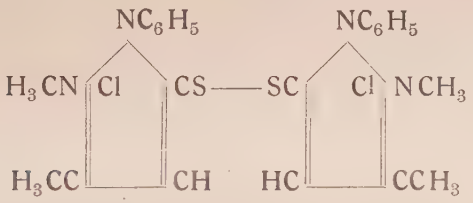
gebildet wurde, ist somit auch die Annahme hinfällig, daß kein Jodmethylat, sondern ein Substitutionsprodukt entstanden wäre.

Das Bis-1-Phenyl-2-jodmethyl-3-methyl-5-thiopyrazolon konnte ich nun leicht durch Digerieren mit frisch dargestelltem Bromsilber in die entsprechende Bromverbindung



das Dibrommethylat des Disulfids des 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolons oder das Bis-1-Phenyl-2-brommethyl-3-methyl-5-thiopyrazolon, überführen. Eine Analyse ergab den richtigen Bromgehalt. Die Verbindung stellte ein weißes, feinkrystallinisches Pulver dar. Auch wurde durch Behandeln der wässerigen Lösung dieser Bromverbindung mit Jodkalium das Monojodderivat zurückgebildet.

Auf gleiche Weise erhielt ich durch Digerieren mit Chlorsilber die entsprechende Chlorverbindung



das Dichlormethylat des Disulfids des 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolons oder das Bis-1-Phenyl-2-chlormethyl-3-methyl-5-thiopyrazolon, das sich ebenfalls in wässeriger Lösung durch Jodkalium in die Jodverbindung überführen ließ. Da die Chlorverbindung nicht krystallinisch erhalten werden konnte und auch sehr leicht Feuchtigkeit anzog, erbrachte ich die analytische Beweisführung durch eine Platinbestimmung ihres Platindoppelsalzes. Das Chlorid war wie das Bromid gegen Wasser vollkommen beständig.

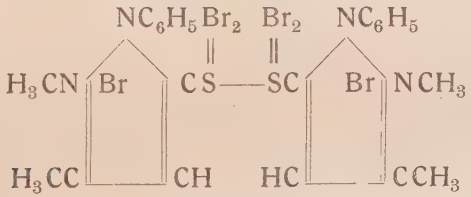
Weiter war es nun mein Bestreben, die direkte Einwirkung von Brom und Chlor auf das Thiopyrin aufzuklären und eventuell auf diesem Wege zu der oben angeführten Brom-, bezw. Chlorverbindung zu

gelangen. Da sich Alkohol hierbei als sehr unvorteilhaftes Lösungsmittel erwies, indem auf Zusatz von Brom zu Alkohol eine Bildung von Bromwasserstoff nicht zu verhindern war, benutzte ich, wie Bindewald, Chloroform, das ich vollkommen alkoholfrei und trocken darstellte.

Zuerst ließ ich, um die oben angeführte Monobromverbindung zu erhalten, die entsprechende Menge Brom einwirken und erhielt ein hellgelb gefärbtes Öl. Durch Behandeln mit Alkohol und Äther konnte ich es in ein weißes, krystallinisches Pulver überführen. Die Brombestimmung lieferte den richtigen Wert. Außerdem besaß dieser Körper dieselben Eigenschaften wie der durch Digerieren mit Bromsilber aus der Jodverbindung dargestellte. So hatte er denselben Schmelzpunkt, und auch eine Mischprobe beider Körper erbrachte keine Schmelzpunktsdifferenz. Ebenfalls vollkommen übereinstimmend waren die Löslichkeitsverhältnisse. Die auf letzterem Wege dargestellte Bromverbindung wird auch durch Wasser nicht zersetzt, ist sehr hygroskopisch und läßt sich gleichfalls durch Jodkalium in die Jodverbindung umsetzen. Durch Einwirkung von drei Atomen Brom auf ein Molekül Thiopyrin erhielt ich ein dem Trijodid entsprechendes Tribromid. Dasselbe stellte zuerst ein dunkelrotes Öl dar, das beim Reiben mit dem Glasstabe in Form eines orangegelben Pulvers erhalten werden konnte. Bei längerem Stehen im Exsikkator krystallisierte das Öl in kleinen orangeroten Kryställchen. Während die Analyse der Verbindung in pulvriger Form bei einer Brombestimmung eine zu

große Differenz ergab, lieferte die krystallisierte Substanz einen sehr genauen Wert, der einem Tribromid entsprach, nämlich 54,22 % Brom gegen den theoretischen Wert von 54,03 %. Das ungenaue Resultat bei der Analyse der gelben pulvrigen Tribromverbindung ist dem Umstand zuzuschreiben, daß bei dem andauernden Reiben und Rühren mit dem Glasstabe die Substanz mit der äußeren Luft teilweise in Berührung kam und so zum Teil durch den Feuchtigkeitsgehalt derselben verändert wurde.

Diesem Tribromid, das ich als das Dibrommethylat des Disulfids des 1-Phenyl-3-methyl-5-dibromthiopyrazolons oder als das Bis 1-Phenyl-2-brommethyl-3-methyl-5-dibromthiopyrazolon bezeichnen will, kommt also entsprechend der Trijodverbindung die Konstitution



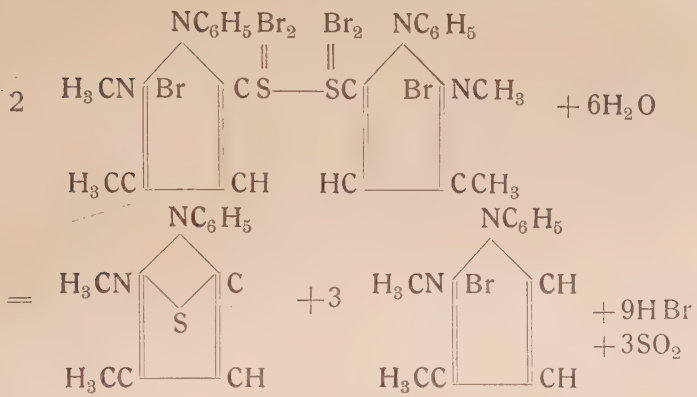
zu.

Während nun das Trijodid durch Einwirkung von Wasser keine Zersetzung erfuhr, war, wie schon erwähnt, das Tribromid nicht gegen Wasser beständig. Um nun diesen Zersetzungsvorgang genau festzulegen, erwärmte ich die Substanz mit Wasser auf dem Wasserbade. Die orangerote Farbe der noch ungelösten Substanz wurde weiß, wobei gleichzeitig Geruch nach Schwefeldioxyd auftrat und, nachdem nun sämtliche Substanz in Lösung gegangen war, eine gelbe Färbung

eintrat, die, wie später ermittelt wurde, auf die Bildung von schwefligsaurem Thiopyrin zurückzuführen ist. Nachdem ich die Lösung mit einer konzentrierten Natriumkarbonatlösung neutralisiert hatte, wurde dieselbe zur Trockne eingedampft. Der alkoholische Auszug des nach dem Behandeln mit Chloroform gebliebenen Rückstandes enthielt Bromnatrium. In dem nicht durch Alkohol in Lösung gegangenen Rest konnte noch schweflige Säure und Schwefelsäure nachgewiesen werden. Aus der Chloroformlösung krystallisierte reines Thiopyrin aus. Das übrige Thiopyrin wurde nach dem Verdunsten des Chloroforms aus der wässerigen Lösung des Rückstandes durch Quecksilberchlorid als sein Quecksilberdoppelsalz gefällt. Das durch Schwefelwasserstoff von dem überschüssigen Quecksilberchlorid befreite Filtrat lieferte nach dem Eindampfen ein gelbliches Öl, das vermutlich aus dem Brommethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazols bestand. Zur näheren Charakterisierung wurde dieses Öl der Vakuumdestillation unterworfen, wobei sich Brommethyl abspaltete und ein farbloses Öl überdestillierte. Dasselbe wurde nochmals unter Atmosphärendruck destilliert, wobei es genau beim Siedepunkt des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazols überging. Es krystallisierte beim Abkühlen in einer Kältemischung in weißen Krystallen vom Schmelzpunkt 32°. Zur näheren Bestimmung stellte ich noch das Platindoppelsalz der Verbindung dar, das wasserfrei den richtigen Schmelzpunkt 173° hatte und auch bei einer Platinbestimmung den richtigen Wert lieferte. Das Brommethylat dieses Pyrazols war also bei der

Vakuumdestillation in seine Komponenten zerfallen. Auch gab das Pyrazol die Pyrazolinreaktion. Der Vorgang war also folgendermaßen vor sich gegangen und zwar in zwei nebeneinander verlaufenden Reaktionen.

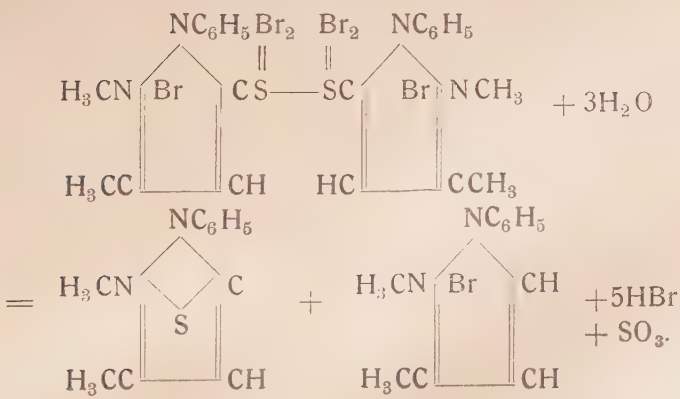
I.



Nebenreaktion:

$$9HBr + 3SO_2 + 6Na_2CO_3 =$$
$$9NaBr + 3NaHSO_3 + 6CO_2 + 3H_2O.$$

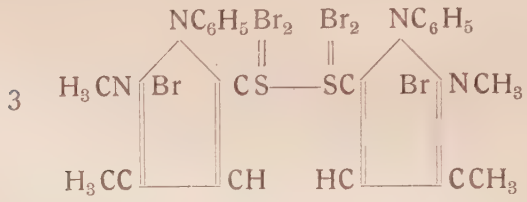
II.



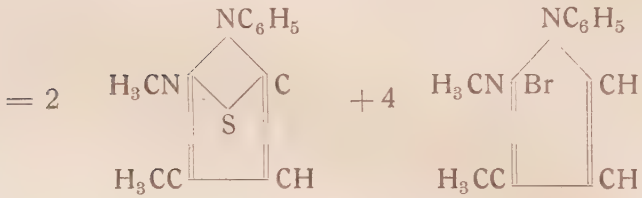
Nebenreaktion:

$$5HBr + SO_3 + 3Na_2CO_3 =$$
$$NaHSO_4 + 5NaBr + 3CO_2 + 2H_2O.$$

Diese beiden Reaktionen lassen sich zu folgender Hauptgleichung zusammenfassen:



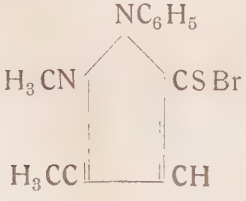
$$+ 4H_2O + 9Na_2CO_3.$$



$$+ 14NaBr + 3NaHSO_3 + NaHSO_4 + 9CO_2.$$

Auch hier ist wieder durch die bei der Zersetzung durch Wasser erfolgte Bildung des Brommethylates des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazols der Beweis erbracht, daß die Tribromverbindung ein Bromadditions- und kein Bromsubstitutionsprodukt ist.

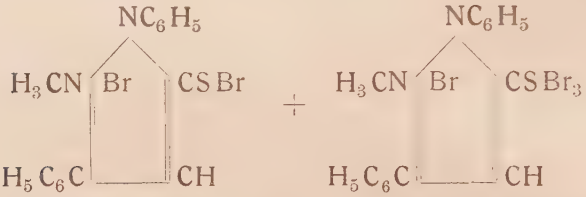
Wenn nun Bindewald in seiner Dissertation von einem Dibromid des Thiopyrins von der Konstitution



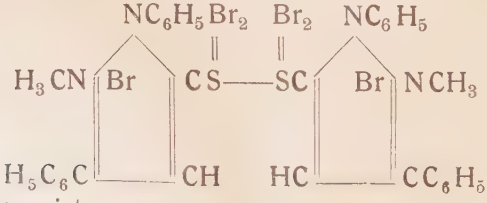
spricht, so kann ich die Unterschiede zwischen seinen Ergebnissen und den von mir gemachten Beobachtungen nur so erklären, daß Bindewald die von ihm erhaltene Bromverbindung zu lange im Exsikkator aufhob, bevor er die Analyse machte, wodurch infolge einer teilweisen Zersetzung der Substanz die Abweichung bezüglich des Prozentgehaltes an Brom von dem Werte für ein Tribromid zu erklären ist. Andererseits wird wohl auch hierbei der Umstand mitspielen, daß Bindewald mit einer nicht genau berechneten Menge Brom gearbeitet hatte und so wohl ein Gemisch von Mono- und Tribromid erhalten haben wird, das bei einer Brombestimmung einen einem angeblichen Dibromid zukommenden Wert liefern würde. Versuche meinerseits, durch Einwirkung von zwei Atomen Brom auf ein Molekül Thiopyrin das von Bindewald beschriebene Dibromid zu erhalten, führten zu den Ergebnissen, daß ich einen Wert für den Prozentgehalt an Brom erhielt, der zwischen dem der Monobrom- und der Tribromverbindung lag und auch von dem eines Dibromids entfernt war. Es dürfte also in Wirklichkeit eine Dibromverbindung nicht existieren, und infolgedessen darf meine Annahme, daß die von Bindewald dargestellte Bromverbindung kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch des von mir dargestellten Mono- und Tribromids war, hierdurch als bestätigt erachtet werden.

Wenn nun Willert bei der Einwirkung von Brom auf das 1,3-Diphenyl-5-thiopyrin eine Verbindung erhielt, deren Analyse auf drei Atome Brom hinwies, so hielt er seinerseits die Bildung eines Tribromids für

ausgeschlossen, zumal da ihm der Gedanke an eine Verkettung zweier Thiopyrinmoleküle zu einem Bisthiopyrin fern lag. Er hielt ein Tribromderivat nur für existenzfähig, wenn ein Bromatom substituiert gewesen wäre, etwa in 3-Stellung, welchem Umstand aber die bei der Zersetzung der Verbindung durch Wasser gebildeten Produkte widersprachen. Er nahm deshalb die Bildung eines Gemisches einer Dibrom- und einer Tetrabromverbindung an

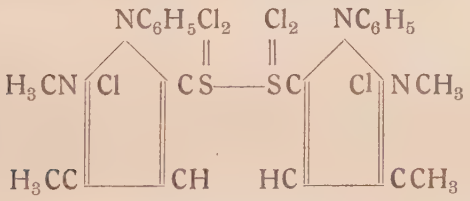


Die Analyse der von ihm dargestellten Verbindung stimmt genau für ein Tribromid. Auch waren die durch Wasser gebildeten Zersetzungsprodukte analog denen des von mir dargestellten Tribromids. Da es mir im Laufe meiner Untersuchungen, wie auch Willert und Bindewald selbst, nicht gelungen war, ein höheres Bromid, in diesem Falle ein Tetrabromid, darzustellen, so ist es auch zweifellos, daß die von Willert dargestellte Verbindung kein Gemisch eines Di- und eines Tetrabromids war, sondern daß diese tatsächlich als eine Tribromverbindung von der Struktur



aufzufassen ist.

Weiter untersuchte ich nun die Einwirkung von Chlor auf das Thiopyrin. Hierbei leitete ich unter Abkühlung trocknes Chlor in eine nicht allzu sehr konzentrierte Lösung von Thiopyrin in reinem, trocknem Chloroform. Nachdem die hellgelbe Farbe in eine goldgelbe umgeschlagen war, schied sich ein Niederschlag in Form feiner hellgelber Nädelchen ab. Dieselben, sofort nach dem Reinigen und Trocknen sowohl durch direkte Fällung als auch durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre auf 220° der Analyse unterworfen, ergaben einen Prozentgehalt an Chlor, der einer Addition von drei Atomen Chlor entsprach. Das so erhaltene Trichlorid hat also entsprechend dem Tribromid und Trijodid die Konstitution

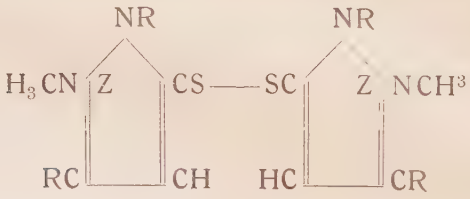


Die entsprechende Monochlorverbindung konnte ich auf diese Weise nicht erhalten. Da das Trichlorid äußerst hygroskopisch ist und infolgedessen noch leichter wie das Tribromid an der Luft zersetzt wird, so ist die Analyse mit der größten Sorgfalt auszuführen. Daß Bindewald bei der Analyse der von ihm dargestellten Verbindung auf ein Dichlorid schließen mußte, liegt auch hier wohl daran, daß die Analyse nicht sofort nach der Darstellung der Verbindung vorgenommen wurde und infolgedessen die Substanz schon teilweise

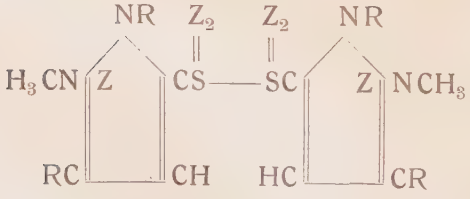
eine Zersetzung erfahren hatte, und so der Chlorgehalt zu niedrig gefunden wurde.

Die Verkettung zweier Thiopyrinmoleküle durch die Einwirkung von Halogenen zu einem Bisthiopyrin ist nicht nur bei dem gewöhnlichen Thiopyrin möglich, sondern[1]) gelang später noch bei dem 1-Benzyl-, , 1, 2, 3-Trimethyl- und 1-Tolylthiopyrin, wobei die Monojodverbindung auch durch Einwirkung von Jodjodkaliumlösung auf eine wässerige Lösung des betreffenden Thiopyrins erhalten wurde.

Infolgedessen darf es wohl nicht unberechtigt sein, die durch Halogene bewirkte Bildung von Bisthiopyrinen als allgemein möglich zu bezeichnen und für derartige Verbindungen die einem Mono-, bezw. Trihalogenderivat entsprechende allgemeine Konstitution



beziehungsweise



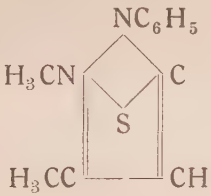
aufzustellen, wobei R ein beliebiges Alkyl oder Aryl und Z ein Chlor-, Brom- oder Jodatom bedeuten kann.

[1]) Privatmitteilung von Herrn Prof. Dr. A. Michaelis.

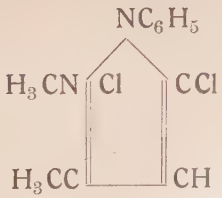
Experimenteller Teil.

Das Ausgangsmaterial.

Als Ausgangsmaterial für meine experimentellen Untersuchungen diente das Thiopyrin



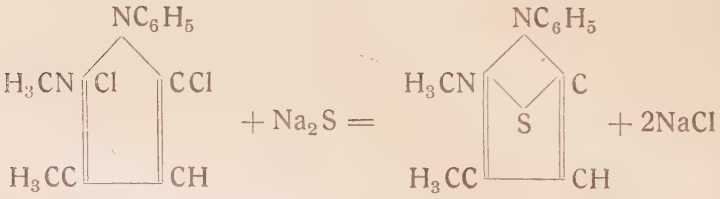
Ich stellte zuerst das Antipyrinchlorid, auch Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols genannt,



dar nach der von A. Michaelis und R. Pasternack[1]) angegebenen Methode durch dreistündiges Erhitzen von 100 g Antipyrin mit 120 g Phosphoroxychlorid am Rückflußkühler im Ölbade auf 150°. Zur Überführung

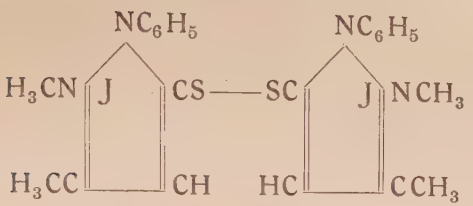
[1]) Ber. XXXII, 2398.

des Antipyrinchlorids, das ich auf diese Weise in guter Ausbeute erhielt, in das Thiopyrin dampfte ich ein Gemisch von möglichst konzentrierten wässerigen Lösungen von Antipyrinchlorid und Natriumsulfid im Verhältnis ihrer Molekulargewichte auf dem Wasserbade ein. Es schied sich alsbald das Thiopyrin kristallinisch ab. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgenutscht, einmal mit Wasser gewaschen, auf einem Tonteller getrocknet und hierauf aus Chloroform umkristallisiert. Das Filtrat von den Thiopyrinkrystallen wurde zweimal mit Chloroform ausgeschüttelt und das Chloroform verdunstet, wobei der Rest des Thiopyrins auskristallisierte. Das auf diese Weise erhaltene Thiopyrin ist vollkommen rein und besitzt den richtigen Schmelzpunkt 166°. Der chemische Vorgang bei der Bildung des Thiopyrins ist hierbei folgender:



Es tritt also ein Molekül Antipyrinchlorid mit einem Molekül Natriumsulfid zu einem Molekül Thiopyrin zusammen unter Abscheidung von zwei Molekülen Chlornatrium.

Bis-1-Phenyl-2-jodmethyl-3-methyl-5-thiopyrazolon
oder
Dijodmethylat des Disulfids des 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolons.



$C_{22}H_{24}N_4S_2J_2$ Mol.-Gew. 662,10.

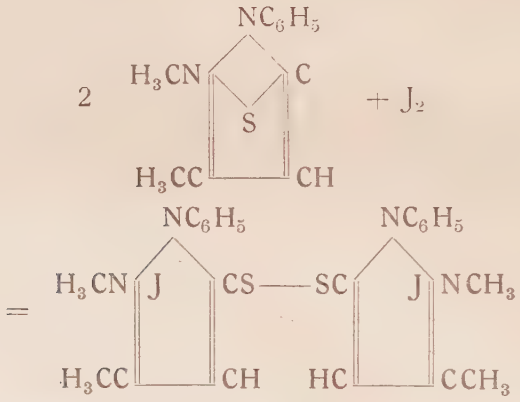
I. Darstellungsmethode.

Zu einer heißen, konzentrierten Lösung von Thiopyrin in absolutem Alkohol gab ich die berechnete Menge Jod, ebenfalls, um eine möglichst große Konzentration zu erreichen, in heißem, absolutem Alkohol gelöst. Nachdem ungefähr die Hälfte der Jodlösung zugesetzt war und sich die schwachgelbe Thiopyrinlösung infolge der Aufnahme von Jod blutrot gefärbt hatte, begann ein feiner, kristallinischer Niederschlag sich abzuscheiden, der bei weiterem Zusatz von Jodlösung immer dichter wurde. Den letzten Teil der Jodlösung ließ ich langsam aus einem Tropftrichter zutropfen, da bei zu schnellem Zusatz am Schlusse leicht etwas Trijodid gebildet werden kann, das in dem wenigen Alkohol nicht in Lösung geht und infolgedessen hierbei nur schwer wieder in die Monojodverbindung übergeführt werden kann.

Nachdem alle Jodlösung zugesetzt und das Reaktionsgemisch erkaltet war, wurde der Niederschlag

abgenutscht, einmal mit kaltem Alkohol, dann mit Äther gewaschen und nach dem Trocknen aus Wasser oder Alkohol umkristallisiert, wobei sich der Körper in derben, schwefelgelben Kristallen abschied. Zur Verarbeitung des Filtrates wurde der Alkohol zum größten Teil abdestilliert und die nach dem Erkalten auskristallisierte Masse genau so behandelt wie der ursprüngliche Niederschlag.

Die Bildung der Jodverbindung war nach folgender Gleichung erfolgt:



Es hatte sich also hierbei die Bindung des Schwefels in 2-Stellung gelöst, und ein Atom Jod war an den Stickstoff in 2-Stellung getreten, wodurch sich infolge der freien Valenz des Schwefels zwei Moleküle zu einem Doppelmolekül verketteten.

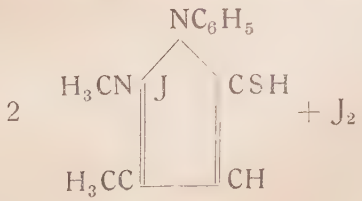
Jodbestimmung:

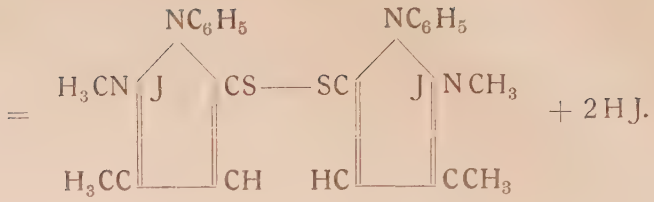
Durch direkte Fällung aus wässeriger Lösung mit einer mit Salpetersäure angesäuerten Silbernitratlösung ergaben 0,1720 g Substanz 0,1218 g Silberjodid.

Berechnet:	Gefunden:
38,35 % Jod.	38,28 % Jod.

II. Darstellungsmethode.

Eine alkoholische Lösung von jodwasserstoffsaurem Thiopyrin, das ich nach der Methode von A. Michaelis durch Einwirkung von wässeriger Jodkaliumlösung auf eine mit Salzsäure angesäuerte wässerige Thiopyrinlösung darstellte, wurde mit der berechneten Menge alkoholischer Jodlösung versetzt und zwar unter denselben Bedingungen wie bei der ersten Darstellungsmethode. Auch hier fiel der gelbe kristallinische Niederschlag aus, bevor alles Jod zugesetzt war. Der Niederschlag wurde genau wie vorher zwecks Reinigung verarbeitet. Die auf diese Weise dargestellte Verbindung hatte denselben Schmelzpunkt 165,5°. Auch eine Mischprobe beider auf verschiedene Weise erhaltenen Körper ergab keine Schmelzpunktsdifferenz. Der chemische Vorgang war hierbei so vor sich gegangen, daß je einem Molekül jodwasserstoffsauren Thiopyrins durch Einwirkung von Jod das in 5-Stellung an Schwefel gebundene Wasserstoffatom unter Bildung von Jodwasserstoff entzogen wurde, wodurch zwei auf diese Weise ungesättigte Moleküle sich durch die freie Valenz des Schwefels zu einem Doppelmolekül vereinigten. Die Reaktion verlief also nach folgender Gleichung:





Jodbestimmung:

Durch direkte Fällung aus wässeriger Lösung mit einer mit Salpetersäure angesäuerten Silbernitratlösung ergaben 0,1661 g Substanz 0,1177 g Silberjodid.

Berechnet:	Gefunden:
38,35 % Jod.	38,30 % Jod.

Das Bis-1-Phenyl-2-jodmethyl-3-methyl-5-thiopyrazolon schmilzt in reinem Zustande bei 165,5° zu einer dunkelroten, zähen Masse, wobei es sich vor dem Schmelzpunkt braun färbt. Es ist leicht löslich in heißem Wasser, wobei sich bei stärkerem Erhitzen die gelbe Lösung rot färbt, ein wenig schwerer löslich in heißem Alkohol mit dunkelgelber Farbe, die sich bei starkem Erwärmen in eine rote umwandelt. In Chloroform löst es sich mit bordeauxroter Farbe; in Benzol, Äther, Ligroin ist es unlöslich.

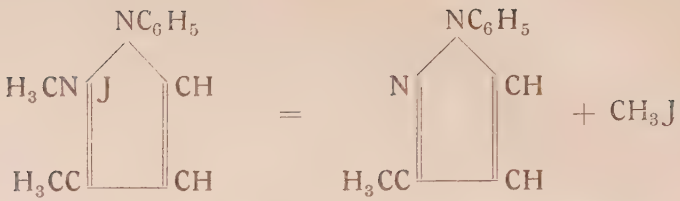
Einwirkung von Natriumkarbonat auf das Bis-1-Phenyl-2-jodmethyl-3-methyl-5-thiopyrazolon.

Die wässerige Lösung der Substanz wurde mit der berechneten Menge trocknen Natriumkarbonats, indem für ein Molekül der Verbindung ein Molekül Natriumkarbonat angewandt wurde, versetzt. Es fand ein Aufbrausen infolge Freiwerdens von Kohlendioxyd

statt. Gleichzeitig wurde die intensiv gelbe Lösung farblos. Die Lösung dampfte ich nun auf dem Wasserbade bis zur vollkommenen Trockne ein. Der Rückstand wurde wiederholt mit Chloroform ausgezogen. Beim Verdunsten dieser Chloroformlösung schied sich Thiopyrin kristallinisch ab. Dasselbe zeigte den richtigen Schmelzpunkt 166°. Es hinterblieb, nachdem alles Chloroform, zuletzt auf dem Wasserbade, vertrieben war, eine zum Teil ölige Masse. Dieselbe wurde in Wasser gelöst, und das noch vorhandene Thiopyrin durch Quecksilberchlorid als sein Quecksilberdoppelsalz

$$C_{11}H_{12}N_2S \cdot HgCl_2$$

gefällt. In das Filtrat hiervon wurde zur Abscheidung des überschüssigen Quecksilberchlorids Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach dem Verdunsten des Filtrates vom gefällten Quecksilbersulfid blieb ein gelblich gefärbtes Öl zurück. Dasselbe wurde der Vakuumdestillation unterworfen. Es spaltete hierbei Jodmethyl ab, was zugleich an den Schwankungen des Manometers zu erkennen war. Das überdestillierte farblose Öl wurde nunmehr unter Atmosphärendruck destilliert, wobei es konstant bei dem Siedepunkt des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazols überging. Beim Abkühlen in einer Kältemischung erstarrte dieses Destillat zu Krystallen, die den Schmelzpunkt 32° des genannten Pyrazols hatten. Es war also bei der Zersetzung der Substanz das Jodmethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazols gebildet worden, das bei der Vakuumdestillation in seine Komponenten zerfallen war:

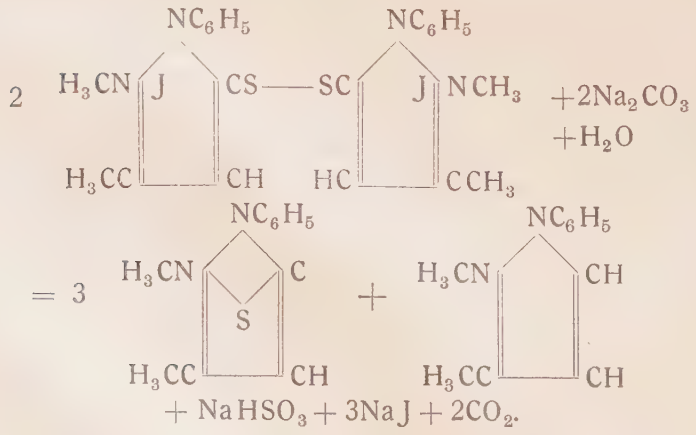


Der nach dem Auszug mit Chloroform gebliebene Rückstand wurde mit absolutem Alkohol behandelt, wobei reines Jodnatrium in Lösung ging. In der hierbei nicht in Lösung gegangenen weißen krystallinischen Masse wies ich noch Schweflige- und Schwefelsäure nach. Es hatten sich also als Zersetzungsprodukte gebildet:

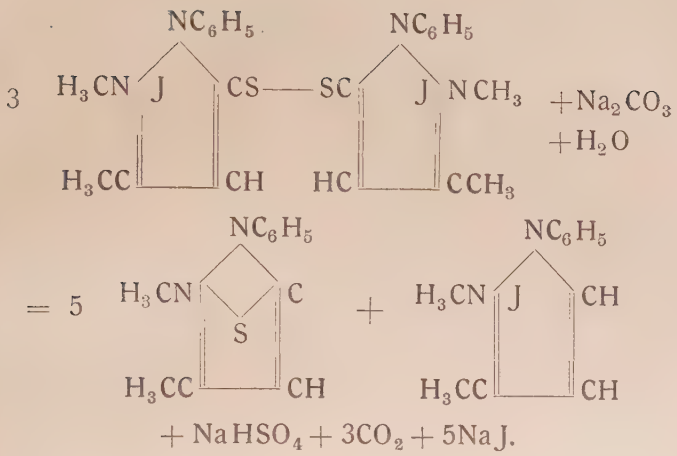
1. Thiopyrin,
2. Jodmethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazols,
3. Jodwasserstoffsäure,
4. Schweflige Säure,
5. Schwefelsäure.

Der Zersetzungsvorgang, der in zwei neben einander verlaufenden Prozessen stattfand, läßt sich folgendermaßen formulieren:

I.



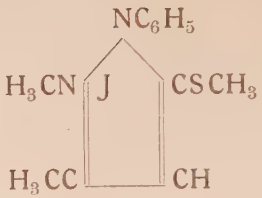
II.



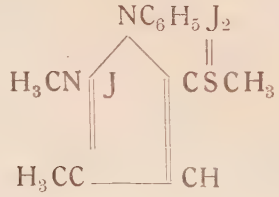
Einwirkung von Jodmethyl auf das Bis-1-Phenyl-2-jodmethyl-3-methyl-5-thiopyrazolon.

Die methylalkoholische Lösung der Substanz wurde mit Jodmethyl im Verhältnis von einem Molekül des Bisthiopyrazolons mit zwei Molekülen Methyljodid, wobei ich letzteres im geringen Überschuß zusetzte, ca. eine halbe Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Nach vollendeter Reaktion kristallisierte ein Körper in dünnen rotbraunen, schillernden Blättchen aus, der schon seinem Aussehen nach für eine Perjodverbindung zu halten war. Nachdem nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches die Perjodverbindung auskrystallisiert war, versetzte ich das Filtrat hiervon mit wasserfreiem Äther, wodurch ein weißer krystallinischer Niederschlag abgeschieden wurde. Derselbe erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Wasser als

das Jodmethylat des Thiopyrins von dem Schmelzpunkt 192°.



Was die Perjodverbindung angeht, so erbrachte eine Jodbestimmung einen Prozentgehalt von 63,44 % Jod. Dieser Wert stimmt für eine Verbindung, die man als das Dijodid des Jodmethylates des Thiopyrins bezeichnen kann, und der nach den im theoretischen Teile dieser Abhandlung angeführten Erörterungen die Konstitution



zuzuschreiben ist, wobei der anfänglich zweiwertige Schwefel in vierwertigen überging. Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 133°. Beim Erhitzen mit Wasser tritt Zersetzung ein, indem sich Jod abspaltet und mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Das Perjodid läßt sich aus Alkohol, am besten aus einem Gemisch von Methyl- und Aethylalkohol umkrystallisieren und kann hieraus je nach der Konzentration in dünnen, nadelförmigen oder runden Blättchen erhalten werden.

Jodbestimmung:

Durch achtstündiges Erhitzen mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat im zugeschmolzenen Rohre auf 220° ergaben 0,1957 g Substanz 0,2297 g Silberjodid.

Berechnet:	Gefunden:
63,49 % Jod.	63,44 % Jod.

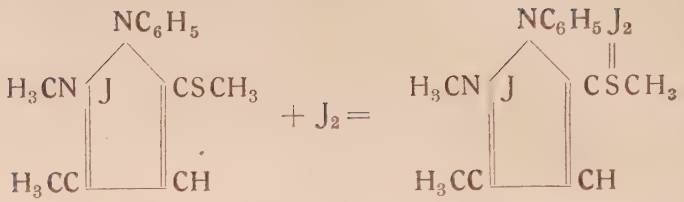
Um diese Verbindung genauer zu kennzeichnen, ließ ich auf ein Molekül des Jodmethylates des Thiopyrins zwei Atome Jod in methylalkoholischer Lösung auf dem Wasserbade am Rückflußkühler einwirken (ca. 1½ Stunden). Bei dem Erkalten des Reaktionsgemisches schieden sich ebenfalls braunrote Blättchen ab von genau derselben Beschaffenheit wie die oben beschriebene Perjodverbindung. Sie zersetzte sich beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Jod und zeigte auch denselben Schmelzpunkt 133°. Eine Jodbestimmung lieferte übereinstimmende Werte.

Jodbestimmung:

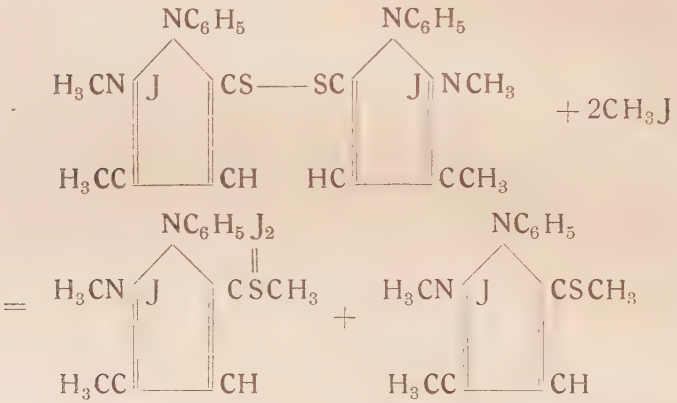
Durch achtstündiges Erhitzen mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat im zugeschmolzenen Rohr auf ca. 220° ergaben 0,1643 g Substanz 0,1922 g Silberjodid.

Berechnet:	Gefunden:
63,49 % Jod.	63,23 % Jod.

Dieser letzte Vorgang läßt sich so veranschaulichen, indem das in 5-Stellung befindliche Schwefelatom einfach zwei Jod addierte, wobei seine zwei Valenzen auf vier erhöht wurden.

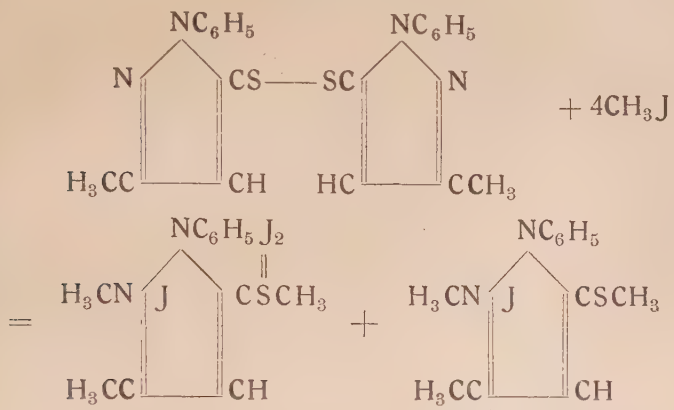


Die Einwirkung von Jodmethyl auf das Bis-1-Phenyl-2-jodmethyl-3-methyl-5-thiopyrazolon kann demnach durch folgende Reaktionsgleichung ausgedrückt werden:



Bei einem Versuche, das Bis-1-Phenyl-2-jodmethyl-3-methyl-5-thiopyrazolon durch Methylierung des Disulfids des 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolons, das ich nach der von A. Michaelis empfohlenen Methode durch Einwirkung von Jod in Jodkaliumlösung auf eine Alkalilösung des 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolons erhielt, darzustellen, trat eine Spaltung der beiden unter einander gebundenen Schwefelatome ein, durch die dieselben Reaktionsprodukte entstanden wie bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die Jodverbindung. Dabei dürfte sich wohl intermediär die Jodverbindung

selbst gebildet haben, die ihrerseits wieder durch die Einwirkung von Jodmethyl in der bekannten Weise zerlegt wurde. Der hierbei sich abspielende chemische Prozeß muß demnach folgender sein:



Die auf diese Weise erhaltene Perjodverbindung besaß ebenfalls den Schmelzpunkt 133° und erwies sich auch sonst vollkommen identisch mit den auf die oben beschriebenen Arten dargestellten Verbindungen.

Jodbestimmung:

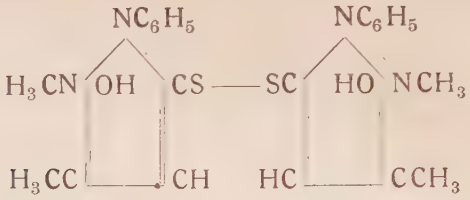
Durch achtstündiges Erhitzen der Substanz im zugeschmolzenen Rohr mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat auf 220° ergaben 0,2460 g Substanz 0,2880 g Silberjodid.

Berechnet:	Gefunden:
63,49 % Jod.	63,28 % Jod.

Eine Mischprobe der auf die verschiedenen Arten dargestellten Perjodverbindungen erbrachte keine Schmelzpunktsdifferenz.

Einwirkung von Silberoxyd auf das Bis-1-Phenyl-2-jodmethyl-3-methyl-5-thiopyrazolon.

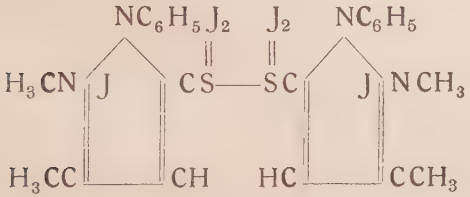
In der Erwartung durch Einwirkung von Silberoxyd auf die Jodverbindung eine freie Base etwa von der Form



erhalten zu können, digerierte ich frisch dargestelltes Silberoxyd im Überschuß mit einer wässerigen Lösung der Jodverbindung. Nach einiger Zeit konnte ich feststellen, daß eine stark alkalisch reagierende Base in Freiheit gesetzt worden war. Es gelang mir jedoch nicht, dieselbe isoliert darzustellen. Um einige Salze dieser Base eventuell zu erhalten, säuerte ich das ganze Reaktionsgemisch mit Salzsäure an und filtrierte von dem dabei entstandenen Niederschlag. Auf Zusatz von Jodkalium zu dem in diesem Filtrat befindlichen salzsauren Salz hätte nun die ursprüngliche Jodverbindung zurückgebildet werden müssen. Dies war jedoch nicht der Fall. Ich erhielt hierbei einen käsig weißen Niederschlag, der sich als sehr stark silberhaltig erwies. Da eine Abscheidung des Silbers aus dieser Verbindung nicht zu bewerkstelligen war und auch nicht bestimmt werden konnte, in welcher Form das Silber gebunden war, so war eine Jodbestimmung zwecklos. Ebenso erwiesen sich das bromwasserstoff-

saure Salz, das Platindoppelsalz und das Pikrat stark silberhaltig. Eine Stickstoffbestimmung des Pikrates konnte infolgedessen gleichfalls keinen Aufschluß über die erhaltene Verbindung bringen. Auch Versuche, die freie Base oder Salze derselben auf verschiedenen anderen Wegen zu erlangen, führten zu keinem brauchbaren Resultat. Aus diesen Gründen wurde von einer weiteren Untersuchung der Base Abstand genommen.

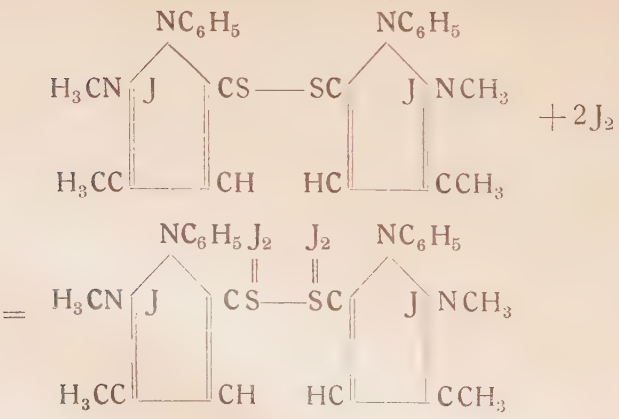
Bis-1-Phenyl-2-jodmethyl-3-methyl-5-dijodthiopyrazolon
oder
Dijodmethylat des Disulfids des 1-Phenyl-3-methyl-5-Dijodthiopyrazolons.



$C_{22}H_{24}N_4S_2J_6$ Mol.-Gew. 1169,98.

Zu einer heißen, möglichst konzentrierten Lösung von Thiopyrin in absolutem Alkohol gab ich die entsprechende Menge Jod, ebenfalls in heißem, absolutem Alkohol gelöst, und zwar wurde die Jodlösung schnell auf einmal zugesetzt. Es schied sich sofort ein dunkelrot gefärbtes Öl ab, das bald zu einem braunroten krystallinischen Pulver erstarrte. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit kaltem Alkohol gewaschen, um eventuell überschüssiges Jod oder Thiopyrin zu entfernen. Nachdem der so gereinigte Niederschlag ge-

trocknet war, wurde er aus viel heißem, absolutem Alkohol umkrystallisiert, wobei er sich in rotbraunen, stahlblau schillernden Nädelchen abschied. Die Bildung dieser Verbindung ist so zu erklären, daß vorübergehend das Bis-1-Phenyl-2-jodmethyl-3-methyl-5-thiopyrazolon gebildet wurde, und dann der zweiwertige Schwefel in 5-Stellung in vierwertigen überging und so zur Aufnahme von je zwei Atomen Jod befähigt wurde. Diese Annahme einer intermediären Bildung der Monojodverbindung wurde unterstützt durch die Tatsache, daß es gelang, auf Zusatz von alkoholischer Jodlösung zu einer alkoholischen Lösung des Monojodids das Trijodid zu erhalten. Die Bildung des Trijodids aus dem Monojodid entspricht also folgender Reaktionsgleichung:



Das Bis-1-Phenyl-2-jodmethyl-3-methyl-5-dijodthiopyrazolon ist wenig löslich in viel heißem, absolutem Alkohol mit dunkelroter und leichter löslich in Chloroform mit bordeauxroter Farbe. In Äther, Ligroin,

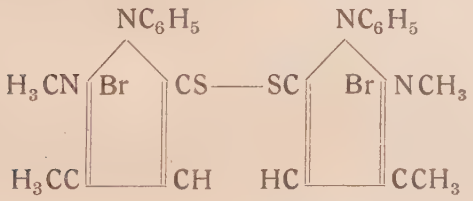
Benzol ist es unlöslich. Es schmilzt unter Braunwerden bei 132,5°. Gegen Wasser ist es vollkommen beständig.

Jodbestimmung:

Durch achtstündiges Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 220° ergaben 0,1156 g Substanz 0,1389 g Silberjodid.

Berechnet:	Gefunden:
65,11 % Jod.	64,95 % Jod.

Bis-1-Phenyl-2-brommethyl-3-methyl-5-thiopyrazolon
oder
Dibrommethylat des Disulfids des 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolons.



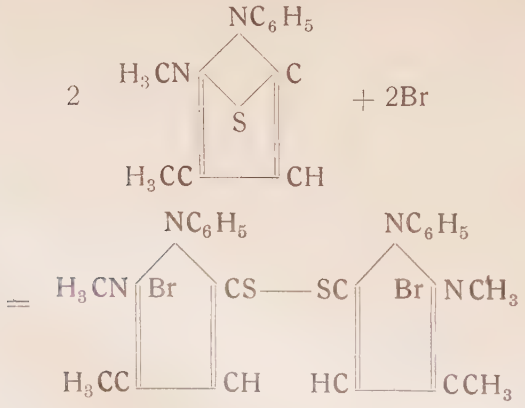
$C_{22}H_{24}N_4S_2Br_2$ Mol.-Gew. 568,08.

I. Darstellungsmethode.

Zu einer Lösung von Thiopyrin in trocknem Chloroform setzte ich unter Abkühlung eine Lösung von Brom ebenfalls in trocknem Chloroform und zwar beide Mengen im Verhältnis ihrer Molekulargewichte. Es schied sich alsbald ein gelbes Öl ab. Hierzu fügte ich solange absoluten Alkohol, bis sämtliches Öl in Lösung gegangen war. Auf Zusatz von wasserfreiem Äther

wurde zuerst ein Öl abgeschieden, das sofort zu einem weißen, krystallinischen Pulver erstarrte. Dasselbe wurde abgenutscht, kurz mit Chloroform und dann mit Äther gewaschen. Da es sich als sehr hygroskopisch erwies, trocknete ich dasselbe im Vakuumexsikkator neben Paraffin. Es ist löslich in Wasser und Alkohol, ohne dabei zersetzt zu werden, unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol. Es schmilzt, indem es sich einige Grade unter dem Schmelzpunkt zu bräunen beginnt, unter Dunkelfärbung bei 187°. Die wässerige Lösung ließ sich durch Jodkalium in die entsprechende Jodverbindung überführen.

Der chemische Vorgang bei der Bildung der Bromverbindung ist folgender:



Brombestimmung:

Zur Analyse wurde die Substanz wegen ihres hygroskopischen Verhaltens ca. 2 Stunden bei annähernd 105° getrocknet. Durch direkte Fällung in wässeriger

Lösung mit einer mit Salpetersäure angesäuerten Silbernitratlösung ergaben 0,1986 g Substanz 0,1310 g Silberbromid.

Berechnet:	Gefunden:
28,15 % Brom.	28,07 % Brom.

II. Darstellungsmethode.

Eine wässerige Lösung des Bis-1-Phenyl-2-jodmethyl-3-methyl-5-thiopyrazolons wurde mit frisch dargestelltem Bromsilber im Überschuß einige Zeit digeriert, wobei die eintretende Reaktion an der Gelbfärbung des Halogensilbers infolge Bildung von Jodsilber zu erkennen war. Das Filtrat von den Silberrückständen wurde alsdann auf dem Wasserbade eingedampft, wobei schließlich ein äußerst zähflüssiges, gelbliches Öl zurückblieb. Dasselbe wurde in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst. Auf Zusatz von wasserfreiem Äther fiel zuerst ein Öl aus, das gleich zu einem weißen, krystallinischen Pulver erstarrte. Die Substanz zeigte genau die gleichen Eigenschaften wie die oben beschriebene und hatte auch den Schmelzpunkt 187°. Eine Mischprobe beider Körper ergab keine Schmelzpunktsdifferenz. Auch ließ sich der Körper in wässeriger Lösung durch Jodkalium in die entsprechende Jodverbindung überführen. Die Umsetzung der Jodverbindung in die Bromverbindung verlief nach der Gleichung:

$$C_{22}H_{24}N_4S_2J_2 + 2AgBr = C_{22}H_{24}N_4S_2Br_2 + 2AgJ.$$

Zur Brombestimmung wurde die Verbindung wie unter Darstellungsmethode I angegeben behandelt.

Brombestimmung:

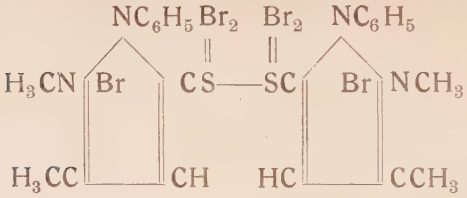
0,2544 g Substanz ergaben durch direkte Fällung in wässeriger Lösung 0,1674 g Silberbromid.

Berechnet:	Gefunden:
28,15 % Brom.	28,00 % Brom.

Bis-1-Phenyl-2-brommethyl-3-methyl-5-dibrom-thiopyrazolon

oder

Dibrommethylat des Disulfids des 1-Phenyl-3-methyl-5-dibromthiopyrazolon.



$C_{22}H_{24}N_4S_2Br_6$. Mol.-Gew. 887,92.

Zu einer Lösung von Thiopyrin in trocknem und alkoholfreiem Chloroform wurde unter Abkühlung die berechnete Menge Brom, also auf ein Molekül Thiopyrin drei Atome Brom, ebenfalls in trocknem und alkoholfreiem Chloroform gelöst, gegeben. Es schied sich ein rotbraunes Öl ab. Dasselbe ging beim Reiben mit dem Glasstabe nach längerer Zeit in ein orangegelbes Pulver über. Bei ruhigem Stehen im Exsikkator erstarrte das Öl nach ungefähr einem Tag zu kleinen

orangeroten Kryställchen. Die Kryställchen wurden abgenutscht, mit trocknem Chloroform gewaschen und im Vakuumexsikkator neben Paraffin unter mehrmaligem Evakuieren getrocknet. Krystallisiert schmilzt die Verbindung unter Braunfärbung bei 151°. Sie ist löslich in Chloroform mit bordeauxroter Farbe, unlöslich in absolutem Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol. Sie ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich an der Luft beeinflußt durch den Feuchtigkeitsgehalt derselben unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Durch Wasser tritt eine vollständige Zersetzung der Substanz ein. Die Bildungsweise des Tribromids ist analog der des Trijodids.

Brombestimmung:

Die Analyse muß wegen der leichten Zersetzlichkeit des Körpers mit größter Vorsicht geschehen. Die Substanz wurde im geschlossenen Wägegläschen abgewogen und direkt in eine wässerige Silbernitratlösung gegeben, die nachher mit Salpetersäure angesäuert wurde. 1,2492 g Substanz ergaben auf diese Weise 1,5916 g Silberbromid.

Berechnet:	Gefunden:
54,03 % Brom.	54,22 % Brom.

Einwirkung von Wasser auf das Bis-1-Phenyl-2-brommethyl-3-methyl-5-dibromthiopyrazolon.

Die wässerige Lösung der Substanz wurde auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei verwandelte sich

die rotgelbe Farbe der noch ungelösten Substanz in eine weiße. Bei weiterem Erwärmen ging alles in Lösung. Gleichzeitig trat ein intensiver Geruch nach schwefliger Säure auf, und die farblose Lösung wurde gelb, was der Bildung von schwefligsaurem Thiopyrin zuzuschreiben ist. Hierauf wurde die Flüssigkeit mit einer konzentrierten Natriumkarbonatlösung neutralisiert, wobei Kohlendioxyd frei wurde, und zur Trockne eingedampft. Die Verarbeitung des Rückstandes geschah genau wie die der bei der Zersetzung des Bis-1-Phenyl-2-jodmethyl-3-methyl-5-thiopyrazolons durch Natriumkarbonat nach dem Eindampfen gebliebenen Reaktionsmasse.

Als Zersetzungsprodukte konnten nachgewiesen werden:

1. Thiopyrin,
2. Brommethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazols,
3. Bromwasserstoffsäure,
4. Schweflige Säure,
5. Schwefelsäure.

Das Brommethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazols wurde außer durch das durch Abspaltung von Brommethyl erhaltene 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazol noch durch das Platindoppelsalz[1]) des letzteren nachgewiesen und gewichtsanalytisch bestimmt. Das Platindoppelsalz

$$(C_{10}H_{10}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4,$$

dargestellt durch Zusatz von Platinchlorid zu einer Lösung von 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazol in konzen-

[1]) Ann. 278, 291.

trierter Salzsäure, hatte wasserfrei den Schmelzpunkt 173° und krystallisierte in orangeroten Nadeln.

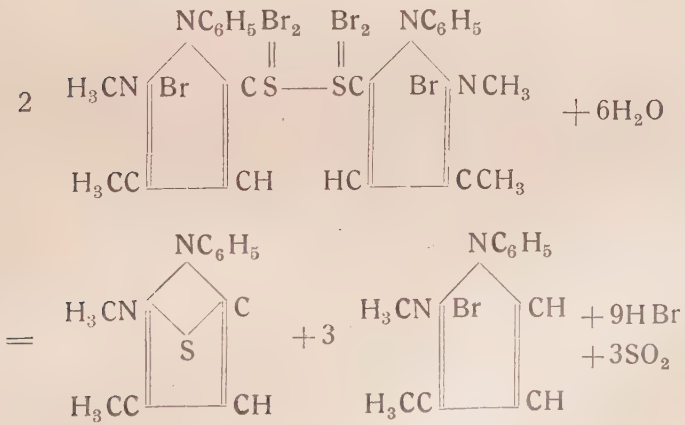
Platinbestimmung:

0,1464 g Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0394 g Platin.

Berechnet:	Gefunden:
26,86 % Platin.	26,91 % Platin.

Die Zersetzung des Tribromids war nach folgenden zwei neben einander verlaufenden Gleichungen vor sich gegangen:

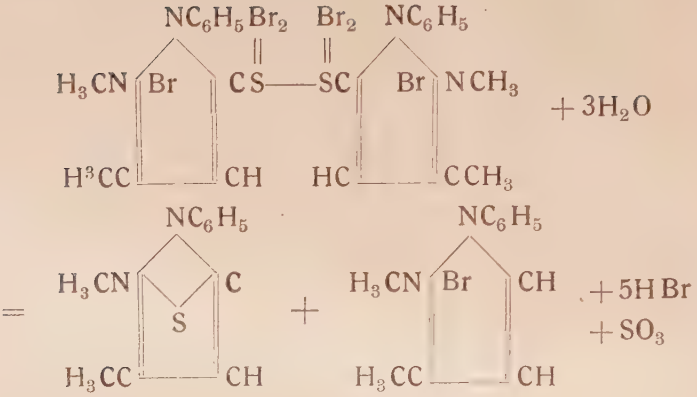
I.



Nebenreaktion:

$$9HBr + 3SO_2 + 6Na_2CO_3 =$$
$$9NaBr + 3NaHSO_3 + 6CO_2 + 3H_2O.$$

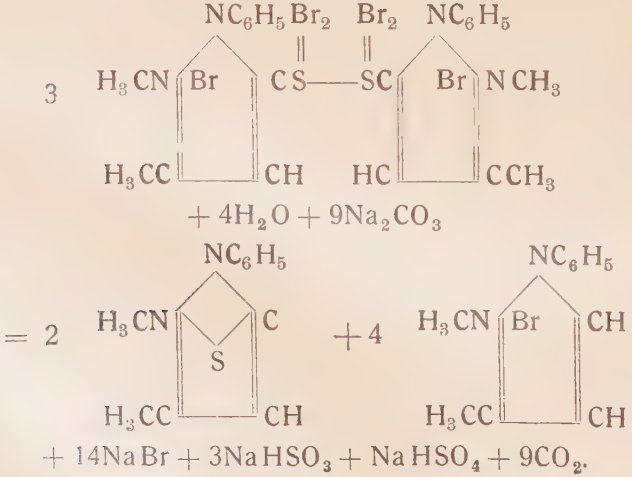
II.



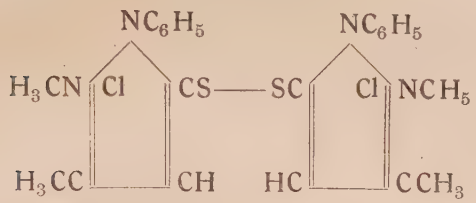
Nebenreaktion:

$$5HBr + SO_3 + 3Na_2CO_3 =$$
$$5NaBr + NaHSO_4 + 3CO_2 + 2H_2O.$$

Diese beiden Reaktionen lassen sich zu einer Hauptgleichung zusammenfassen, die dann den gesamten Zersetzungsvorgang darstellt:



Bis-1-Phenyl-2-chlormethyl-3-methyl-5-thiopyrazolon
oder
Dichlormethylat des Disulfids des 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolons.



$C_{22}H_{24}N_4S_2Cl_2$. Mol.-Gew. 479,06.

Die wässerige Lösung des Bis-1-Phenyl-2-jodmethyl-3-methyl-5-thiopyrazolons wurde einige Zeit mit frisch dargestelltem Chlorsilber im Überschuß digeriert, wobei sich die eintretende Reaktion an der Gelbfärbung des Halogensilbers infolge Bildung von Jodsilber zu erkennen gab. Das Filtrat von den Silberrückständen wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb die Chlorverbindung als ein sehr zähes, goldgelbes Öl, das nicht krystallinisch erhalten werden konnte. Die Umsetzung war folgendermaßen vor sich gegangen:

$$C_{22}H_{24}N_4S_2J_2 + 2AgCl = C_{22}H_{24}N_4S_2Cl_2 + 2AgJ.$$

Das Monochlorid ist unzersetzt löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol. Es ist wie das Monobromid sehr hygroskopisch und läßt sich in seiner wässerigen Lösung durch Jodkalium in die entsprechende Jodverbindung überführen. Da die Chlorverbindung nicht vollkommen fest erhalten

werden konnte und in dieser Form für eine Analyse nicht zu verwenden war, stellte ich ihr Platindoppelsalz

$$C_{22}H_{24}N_4S_2Cl_2 \cdot PtCl_4$$

dar. Dasselbe fiel auf Zusatz von Platinchlorid zu der wässerigen Lösung des Chlorids als fleischfarbener Niederschlag aus, der abgenutscht, mit heißem Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet wurde. Da das Platindoppelsalz sich als unlöslich in sämtlichen Lösungsmitteln erwies, konnte es nicht umkrystallisiert werden, worauf bei der Beurteilung der Analyse Rücksicht zu nehmen ist. Es hatte den Schmelzpunkt 208°.

Platinbestimmung:

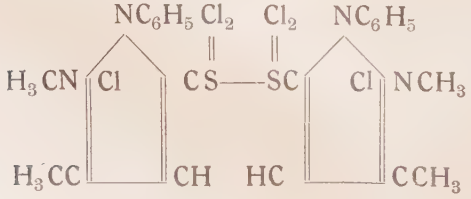
0,2060 g Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0500 g Platin.

Berechnet:	Gefunden:
23,90 % Platin.	24,27 % Platin.

Bis-1-Phenyl-2-chlormethyl-3-methyl-5-dichlorthiopyrazolon

oder

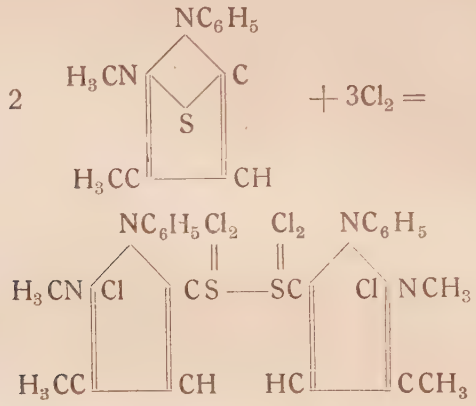
Dichlormethylat des Disulfids des 1-Phenyl-3-methyl-5-dichlorthiopyrazolons.



$C_{22}H_{24}N_4S_2Cl_6$. Mol.-Gew. 620,86.

Die Darstellung der Verbindung wurde in absolut trocknem und alkoholfreiem Chloroform ausgeführt. Die Reinigung des Chloroforms geschah auf folgende Weise. Das Chloroform wurde zur Entfernung des Alkohols mehrmals mit destilliertem Wasser ausgeschüttelt und dann mindestens zwei Tage über Chlorkalcium getrocknet, worauf es kurz vor Gebrauch über Phosphorpentoxyd destilliert wurde. In eine nicht zu konzentrierte Lösung von Thiopyrin in diesem Chloroform, die sich in einer Glasflasche mit eingeschliffenem Stöpsel befand, wurde unter Abkühlung mit Kältemischung trocknes Chlor geleitet. Die hellgelbe Lösung des Thiopyrins färbte sich nach einiger Zeit dunkelgelb und bald darauf schieden sich kleine nadelförmige, schwefelgelbe Kryställchen ab. Mit dem Einleiten von Chlor wurde solange fortgefahren, bis an der Austrittsöffnung der Flasche, die an dieser Stelle, um den Zutritt von Luftfeuchtigkeit zu verhindern, mit einem Chlorkalciumröhrchen versehen war, starker Chlorgeruch auftrat. Nachdem ich darauf noch ca. 5 Minuten weiter Chlor eingeleitet hatte, wurde der Versuch abgebrochen und die Flasche auch an der anderen Öffnung mit einem Chlorkalciumrohr verschlossen. Der krystallinische Niederschlag wurde so schnell als möglich an einer stark ziehenden Saugpumpe abgenutscht, mit trocknem Chloroform gewaschen und mit dem Filter in einen Vakuumexsikkator, dem an dem Tubus ebenfalls ein Trockenröhrchen vorgelegt war, neben Paraffin und Phosphorpentoxyd unter öfterem Evakuieren getrocknet, welcher Vorgang ca.

3 Stunden in Anspruch nahm. Die Substanz wurde sodann in ein Wägegläschen gebracht und nochmals im Exsikkator unter den oben angegebenen Bedingungen getrocknet. Die Bildung des Trichlorids erfolgte nach der Gleichung:



Der Körper ist äußerst leicht zersetzlich und zieht an der Luft begierig Feuchtigkeit an unter Abgabe von Chlorwasserstoff. Der Schmelzpunkt, der wegen der leichten Zersetzlichkeit der Verbindung an der Luft nur schwer bestimmt werden konnte, lag bei 161°. Die Verbindung ist in Wasser unter Zersetzung löslich. Auch bei längerem Aufbewahren erweist sie sich als nicht beständig. Da bei einer Wägung ein Zusammentreffen der Substanz mit der Luft nicht zu vermeiden ist, ist es erklärlich, daß bei der Analyse etwas zu wenig Chlor gefunden wurde.

Chlorbestimmung:

I.

Durch achtstündiges Erhitzen im zugeschmolzenen

Rohr mit rauchender Salpetersäure auf 220° ergaben 0,2473 g Substanz 0,3390 g Silberchlorid.

Berechnet:	Gefunden:
34,26 % Chlor.	33,89 % Chlor.

II.

Durch direkte Fällung. Die in einem geschlossenen Wägegläschen abgewogene Substanz wurde in eine Silbernitratlösung, die nachher mit Salpetersäure angesäuert wurde, gegeben. Auf diese Weise ergaben 0,3396 g Substanz 0,4670 g Silberchlorid.

Berechnet:	Gefunden:
34,26 % Chlor.	34,00 % Chlor.

Vorstehende Arbeit fertigte ich im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Anregung des Herrn Professor Dr. August Michaelis an.

Diesem meinem hochverehrten Lehrer spreche ich auch an dieser Stelle für die mir stets in liebenswürdigster Weise erteilten wertvollen Ratschläge und das mir bei der Ausführung vorstehender Arbeit erwiesene Interesse meinen herzlichsten Dank aus.

Lebenslauf.

Am 3. Mai 1882 wurde ich, Otto Friedrich Viktor Bury, zu Hanau a. Main als Sohn des Chemikers Dr. phil. Otto Bury und seiner Ehefrau, geb. Elsaß, geboren. Ich bin evangelischen Glaubens. Zuerst besuchte ich die Vorschule der dortigen Oberrealschule, darauf das Gymnasium und später die Oberrealschule daselbst bis zur Obersekunda. Auf dieser Schule bestand ich auch das Examen zur Berechtigung für den Einjährig-freiwilligen Militärdienst. Darauf trat ich in die Unterprima der Oberrealschule i. E. zu Fulda ein und besuchte dieselbe bis Januar 1903. Im Herbst 1903 bezog ich die Universität Marburg, um mich daselbst dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere dem der Chemie, Physik und Mineralogie zu widmen. Am 23. April 1906 bestand ich in Marburg das chemische Verbandsexamen. Im S.-S. 1906 war ich in München. Michaelis 1906 ging ich nach Rostock, um daselbst meine Studien zu beendigen. Im chemischen Laboratorium der Universität führte ich vorliegende Dissertation aus und widmete mich während dieser Zeit dem Studium der Chemie, Physik, Mineralogie mit Petrographie, der Geologie und der Physikochemie. Meine Dr.-Arbeit beendigte ich am Schlusse des S.-S. 1909. Von dieser Zeit an bereitete ich mich zur Reifeprüfung vor, die ich am 28. März 1911 als Extraneer an der Oberrealschule zu Marburg bestand. Das Examen Rigorosum bestand ich in Rostock am 9. August 1911 in Chemie, Physik und Mineralogie mit dem Prädikat „sehr gut“.